Beiträge

zur

Kenntniss der Terpene.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

Mathematischen und Naturwissenschaftlichen Facultät

der

KAISER-WILHELMS-UNIVERSITÄT STRASSBURG

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

FR. GRUENLING

aus Freiburg i/B.

STRASSBURG

Universitäts-Buchdruckerei von Johann Heinrich Eduard Heitz

Schlauchgasse, 5.

1879.

64

Nachstehende Untersuchung wurde im Laboratorium des Herrn Prof. **Rud. Fittig** ausgeführt.

Ich spreche hiemit meinem hochverehrten Lehrer für den mir in dieser Arbeit, sowie bei meinen hiesigen Studien, so reichlich ertheilten Rath und Beistand meinen bleibenden und innigen Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547015_0046

Unter den zahlreichen Substanzen, welche Gegenstand der Betrachtung der organischen Chemie sind, bilden die sog. «ätherischen» oder «flüchtigen» Oele eine grosse, ihrer chemischen Natur nach noch sehr unvollständig bekannte Gruppe.

Man fasst unter diesen Namen eine Reihe von Körpern zusammen, welche in folgenden allgemeinen Eigenschaften übereinstimmen :

Es sind für sich, oder mit Wasserdämpfen unzersetzt siedende Flüssigkeiten, seltener bei gewöhnlicher Temperatur feste Körper; sie besitzen immer einen starken Geruch, lösen sich wenig in Wasser, dagegen leicht in Alcohol und Aether, und besitzen die Fähigkeit andere Substanzen, wie : Harze, Fette, Phosphor, Schwefel etc., zu lösen.

Die ätherischen Oele finden sich, mit nur wenigen Ausnahmen, vorzugsweise als Produkte des Lebensprozesses in den verschiedenen Organen der Pflanzen. Sie liegen daselbst meist schon fertig gebildet vor und werden daraus durch Abpressen oder Destillation mit

Wasserdämpfen gewonnen. Es gibt jedoch auch ätherische Oele, welche sich erst in Folge chemischer Einwirkung aus gewissen Pflanzentheilen bilden. Es sind dies namentlich die sog. «Ferment» und «empyreumatischen» Oele.

Was ihre Zusammensetzung anbelangt, so ist dieselbe nicht so gleichartig, wie die der fetten Oele, und in Folge dessen bieten sie auch keine so allgemeine Reaktion dar, wie wir sie bei jenen in dem Verseifungsprozess haben. In der Hinsicht aber stimmen sie mit den fetten Oelen überein, dass sie immer Gemenge verschiedener Verbindungen sind.

Mit dem Bekanntwerden einer grössern Reihe solcher flüchtigen Oele fand man, dass sie sämmtlich als Grundbestandtheile immer Koklenstoff und Wasserstoff enthalten, zu denen sich bei den meisten noch Sauerstoff gesellt, einige wenige enthalten Schwefel, andere Stickstoff.

Viele dieser ätherischen Oele zeigen nun unter sich einen merkwürdigen Zusammenhang, indem eine grosse Anzahl unter ihnen bei ganz verschiedenem Ursprung und verschiedenen Eigenschaften, doch immer einen Kohlenwasserstoff enthält, welcher der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$, oder einem Vielfachen davon entspricht.

Man hat diese Kohlenwasserstoffe nach dem ersten und bestbekannten Glied dieser Reihe, dem Terpentinöl, Terpene, wohl auch Terebene oder Camphene genannt. In ihrer Einzelbezeichnung werden dieselben durch die Endung en̄ ausgezeichnet, z. B. Citren, Carven, etc.

Die Geschichte der Terpene beginnt mit der Untersuchung über die Zusammensetzung der ätherischen Oele von Th. von Saussure[1], Göbel[2], Herrmann[3] und Houton-Labillardière[4]. Letzterer erkannte zuerst die richtige Zusammensetzung des Terpentinöls (indem Saussure noch 1/2 % Stickstoff fand) und des schon 1803 von Kindt[5] erhaltenen sog. künstlichen Camphers, von dem er zeigte, dass er eine Verbindung des Terpentinöls mit Salzsäure ist.

Weiterhin untersuchten Ure[6] und Oppermann[7] das Terpentinöl und den künstlichen Kampher, allein die analytischen Resultate entbehren, wegen Unvollkommenheit der Methode, der Uebereinstimmung und vollständigen Richtigkeit. Sie fanden im Terpentinöl noch 4-5 % Sauerstoff, ein Ergebniss, das Dumas[8] veranlasste, das Terpentinöl für eine dem Aether entsprechende Verbindung zu betrachten, indem das von ihm im Campher angenommene Radical «Camphogen» mit 1/2 Molecül Wasser verbunden sei. Seine eigenen Untersuchungen über das Terpentin- und Citronenöl führten ihn aber zu der Zusammensetzung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{16}$. Blanchet und

[1] Th. v. Saussure, Jour. d. Pharm., Oct. 1820, p. 472. Pogg. Ann. 25, 370. Lieb. Ann. 3, 157. Berzelius, Jahresber. 1, 103.

[2] Göbel, Tromsd. N. J. der Pharm. 5, 2, 16.

[3] Herrmann, Pogg. Ann. 18, 368.

[4] Houton-Lab., Journ. de Pharm. 4, 5. Berzelius, Jhr. Ber. 1, 104.

[5] Kindt, Ann. Tr. 11, 2, 162.

[6] Ure (1818), Philos. Trans. 2, 338.

[7] Oppermann, Pogg. Ann. 22, 193.

[8] Dumas, Lieb. Annal. 6, 245. 9, 56. Annal. Chim. Phys., avril 1833.

Sell[1] bestätigten in einer ausführlichen, unter Liebig's Leitung ausgeführten Arbeit, Dumas' Resultate und erweiterten wesentlich die Kenntnisse über die Gruppe der sauerstofffreien Oele. Die schon von Thénard ausgesprochene Vermuthung, Terpentinöl bestehe aus zwei verschiedenen Kohlenwasserstoffen $C_{10}H_{16}$, glaubten sie durch sein Verhalten gegen Salzsäure bestätigt zu finden. Sie nehmen daher im Terpentinöl zwei isomere Oele von der Formel $C_{10}H_{16}$ an, von denen das eine «Dadyl», mit Salzsäure eine feste, das andere, «Peucyl», mit Salzsäure eine flüssige Verbindung bildet, und deren relatives Verhältniss die Verschiedenheit des Terpentinöls bedinge. Da aber Terpentinöl einen constanten Siedepunkt besitzt und sein Rotationsvermögen in der festen salzsauren Verbindung unverändert bleibt, während es in der flüssigen schwach ist, so halten Soubeiran und Capitaine[2] dasselbe für einfach, aber unter dem Einfluss der Salzsäure in zwei isomere Kohlenwasserstoffe zerlegbar. In ihrer Arbeit, die sich namentlich auf das Verhalten der Terpene gegen das polarisirte Licht erstreckt, schlagen sie für die Terpene und deren Isomere den schon von Dumas gebrauchten Namen «Camphene» und «Camphylene» vor. An diese Arbeit schliesst sich als Vervollständigung die ausführliche chemische Untersuchung des Terpentinöls von Deville[3] an.

[1] Blanchet und Sell, Annalen 6, 259.

[2] Soubeiran und Capitaine, Journ. de Pharm. Jan. 1840, p. 1; Feb. 1840, p. 65. Annalen 34, 311.

[3] Deville, Ann. de Chim. Phys., 75, 37; 3me sér., 25, 80. Annal. Lieb., 37, 176; 71, 348.

Das Terpentinöl ist überhaupt dasjenige Glied der Gruppe, welches wegen seiner leichten Beschaffbarkeit vorzugsweise zum Studium derselben gedient hat. Es ist desshalb in seinen Zersetzungen am genauesten bekannt. Einzelne Beobachtungen machen es wahrscheinlich, dass sich die übrigen Terpene demselben vollständig analog verhalten.

Die Terpene werden aus den ätherischen Oelen durch fractionnirte Destillation isolirt, eine Operation, welche immer etwas langwierig ist. Gerhardt und Cahours[1] schlugen desshalb vor, die dem Kohlenwasserstoff anhaftenden sauerstoffhaltigen Verbindungen durch Destillation über geschmolzenem Kalihydrat zu zerstören (heutzutage ist es vortheilhafter metallisches Natrium anzuwenden).

Die reinen Terpene sind leicht flüssig, flüchtig und leichter als Wasser; sie sind farblos, allein sie färben sich leicht an der Luft und nehmen eine gelbe Farbe an. Bei Abschluss der Luft destillirt, haben dieselben nur einen ganz schwachen, erhalten aber in Berührung mit derselben einen sehr starken aromatischen Geruch. Ihr Geschmack ist brennend aromatisch. Die reinen, unveränderten Terpene besitzen alle die charakteristische Eigenschaft der Circularpolarisation. Sie haben ferner in hohem Grade das Vermögen, Sauerstoff zu absorbiren und denselben in Ozon zu verwandeln. Ein

[1] Gerhardt und Cahours, Ann. Chim. Phys., 3. Reihe I, p. 60. Annalen 38, 69.

Theil[1] des aufgenommenen Sauerstoffs scheint fester gebunden zu sein, als ein zweiter (bis zu 5 % vom Oel betragender), indem letzterer auf andere Körper übertragen werden kann und noch die Eigenschaft des freien Ozon's besitzt. Beim Kochen verliert es diese Eigenschaft, bekommt sie aber an der Luft wieder, an der es jedoch bei längerm Stehen verharzt.

Mit Salzsäure, Brom- und Jodwasserstoff-Säure geben die Terpene oft mehrere theils feste, theils flüssige Verbindungen, sogenannte künstliche Campher (auch wohl früher Citronencampher genannt). Unter gewissen Bedingungen nehmen sie auch direct die Elemente des Wassers auf und bilden damit krystallisirbare Producte, sogenannte Camphenhydrate. Durch Zersetzung lassen sich aus diesen verschiedenen Verbindungen die Camphene wieder abscheiden, sie treten dann aber meistens nicht mehr in den ursprünglichen Eigenschaften auf, sondern als isomere Camphene. Es ist überhaupt eine characteristische Eigenschaft der Camphene, dass ein jedes hieher gehörige Oel durch eine chemische Einwirkung, z. B. durch Erhitzen für sich oder mit Säuren, Salzen etc., in eine oder mehrere isomere Modificationen übergeführt werden kann. Die aus einem Terpen entstehenden isomeren Modificationen sind unter sich verschieden, je nachdem sie

[1] Schönbein. — Der Grad der Ozonisirung hängt von verschiedenen noch nicht näher bekannten Umständen, aber namentlich von der Temperatur ab. Bei niedriger Temperatur und im Sonnenlicht ist derselbe grösser als bei höherer Temperatur, indem im letzten Fall das Oel angegriffen wird, verharzt und sauer wird. Schönbein gibt an, dass 1 gr. Terpentinöl sich mit so viel Ozon beladen hatte, dass es in seiner bleichenden Wirkung 2 gr. Chlorkalk gleichkam.

Siehe auch: Williams, Overbeck, N. Br. Arch., 90, 138. G. Bellucci, Berliner Ber., 12, 1699.

das Product einer einfachen oder doppelten successiven Reaction sind. Solche isomere Terpene sind schon früher von Blanchet und Sell[1], von Soubeiran und Capitaine[2] unterschieden, später namentlich von Deville[3], zuletzt von Berthelot[4] untersucht.

Eine grosse Reihe solcher isomeren Terpene unterscheiden sich oft nur sehr wenig, meist in Geschmack, Geruch, in ihrem optischen Verhalten etc. Es ist demnach sehr nöthig die Namen der Terpene nach Eigenschaft und Ursprung richtig zu wählen. Hierin herrscht in der Literatur eine grosse Unordnung, die das Vergleichen der einzelnen Resultate verschiedener Forscher oft sehr erschwert.

Man theilte früher die ätherischen Oele in drei Ordnungen ein. (Schödler.)

Die natürlichen Terpene bildeten die Camphene der ersten Ordnung. Für sie hatte man vorzugsweise die Bezeichnung Camphene gewählt. Von den anderen unterscheiden sie sich wesentlich durch ihr Vermögen der Circularpolarisation.

Die isomeren Modificationen, welche durch einfache chemische Reaction aus den Terpenen der I. Ordnung entstehen, bildeten die Camphene der II. Ordnung oder allgemein bezeichnet die «Campherene». Sie haben sowohl für sich, wie in ihren Verbindungen, kein Rotationsvermögen.

[1] Blanchet und Sell, a. a. O.

[2] Capitaine, a. a. O.

[3] Berthelot, Ann. Chim. Phys. 38, 42; 39, 14; 40, 5. Compt. reud. 34, 799; 36, 425; 55, 496. Chem. Centralbl., 1863, 52. Annalen, 83, 104; 88, 342; 84, 350; 110, 367; 112, 363; 118, 376; Suppl. 2, 228. Journ. f. pract. Chem. 56, 463; 59, 137, etc. etc.

Terpene der III. Ordnung oder «Camphilene» waren endlich diejenigen isomeren Glieder, welche durch complicirtere Reactionen aus den vorhergehenden entstanden. Sie besitzen kein Rotationsvermögen.

Diese Eintheilung erwies sich aber bald, namentlich seit Berthelot's Arbeiten, als unzulänglich und ist als unwissenschaftlich längst verlassen, wohl aber sind die aus jener Zeit stammenden Namen noch anzutreffen.

Berthelot, der verschiedene solche Terpene, besonders auch in optischer Beziehung genau untersucht hat, verfährt in der Bezeichnung und Eintheilung nach folgendem Princip: er bezeichnet die natürlichen Oele als «Terpene» (früher Camphene der I. Ord.) und benennt die einzelnen Glieder nach dem botanischen Namen der Mutterpflanze, z. B. Terpentinöl als Australen von Pinus australis, Citronenöl als Citren etc.

Die natürlichen Glieder werden in isomere umgewandelt:

1. Durch Erhitzen, hier bilden sich Pyrolene, z. B. Austrapyrolen, Citropyrolen etc.

2. Durch Einwirkung von Säuren entstehen Terebene (früher Camphene der II. Ord.).

3. Durch Zersetzung der Oele mit Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff u. s. f. werden nun Camphene im engern Sinn erhalten (Camphilene), die aber auch wieder unter sich Verschiedenheiten zeigen, nämlich:

α) das krystallisirte Monochlorhydrat von Terpen gibt bei vorsichtigem Zersetzen Camphen (Austracamphen, Terecamphen), welches krystallisirt, optisch wirksam ist,

und mit Salzsäure wieder das ursprüngliche Chlorhydrat gibt;

β) das flüssige Monochlorhydrat enthält einen Kohlenwasserstoff Camphilen (früher Dadyl, Tereben, Camphen), est ist flüssig, aber schwer unverändert abzuscheiden;

γ) Terpilene werden durch vorsichtiges Zersetzen der Dichlorhydrate erhalten, sie sind, wie die Dichlorhydrate selbst, optisch unwirksam.

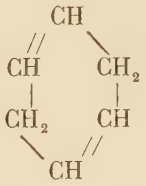
4. Polymere, Terpene, Terebene, Camphene, Camphilene und Terpilene, werden endlich durch Vorsetzung von «Meta», «Para» und «Iso» bezeichnet, z. B. Metaustralen etc. [1].

Trotzdem die Zahl der Terpene enthaltenden Oele eine sehr grosse ist, sind dieselben, und namentlich die angeführten molecularen Umwandlungsproducte, nur bei einigen wenigen, nämlich beim Terpentin- und Citronenöl, untersucht, es bleibt jedoch auch hier jedenfalls noch manches zu sichten.

Was nun endlich die Constitution der Terpene anbelangt, so ist dieselbe trotz mannigfachen Untersuchungen immer noch eine offene Frage. Es sind hauptsächlich zwei Ansichten, welche darüber aufgestellt worden sind. Die eine, und zugleich die am meisten anerkannte, ist die, dass sich die Terpene

[1] Gerhardt theilt die Terpene nur nach ihrer Moleculargrösse ein. In neuester Zeit sucht Tilden (Berliner Berichte 9, 1131; 11, 151) die Terpene nach ihren Siedepuncten in 3 Reihen zu bringen. Die Siedepuncte scheinen auch in der That gewisse Gesetzmässigkeiten erkennen zu lassen, allein die Angaben über die Siedepuncte sind ungenau, so dass eine Neubestimmung sehr erwünscht wäre.

von einem dem Benzol ähnlich constituirten Kohlenwasserstoff $C_6 H_8$



in derselben Weise ableiten wie das Xylol vom Benzol. Durch Vertretung zweier in der Parastellung befindlicher Wasserstoffatome durch die Reste Methyl, Propyl und Isopropyl scheinen die verschiedenen Glieder gebildet zu sein. Die verschiedenen Terpene wären isomere und polymere Glieder dieses Kohlenwasserstoffes, während die vielen physikalisch verschiedenen Glieder sich durch physikalische Isomerie erklären liessen[1].

Wislicenus, Richter[2] und Andere betrachten das Terpen sogar direct als ein Cymol, indem durch Hinzutritt von zwei Wasserstoffatomen eine doppelte Kohlenstoffbindung in eine einfache umgewandelt ist. Sie bezeichnen demnach auch die Terpene als Cymoldihydrüre, oder Dihydrocymole. Sie stützen sich dabei auf die Umwandlung des Terpens an der Luft oder durch Jod in Cymol, sowie auf die Bildung der Toluyl- und Terephtalsäure bei der Oxydation.

H. E. Armstrong[3], der in den Terpenen ebenfalls einen geschlossenen Ring annimmt, ist jedoch der

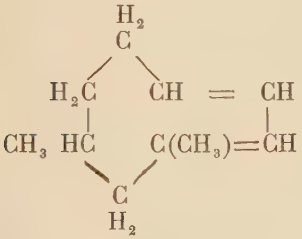
[1] G. Hirzel, Zeitschrit f. Chem., II, 204.

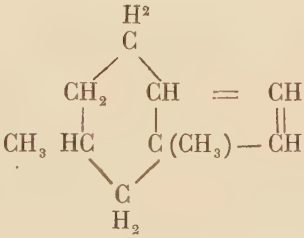
[2] Siehe deren Lehrbücher.

[3] H. E. Armstrong, Berl. Berichte 11, 1698.

[4] Orlowsky, Annalen 172, 101.

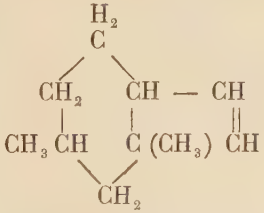
Ansicht, dass die Bildung der oben angegebenen aromatischen Verbindungen, die Folge einer durchgreifenden Molecularumlagerung sei. Er unterscheidet hauptsächlich zwei Arten von Terpenen, nämlich solche, welche sich direct mit zwei Moleculen Salzsäure zu vereinigen im Stande sind und bei der Oxydation als Hauptproducte sogenannte Fettsäuren liefern; zweitens solche, welche sich nur mit einem Molecul HCl vereinigen und bei der Oxydation Campher liefern. Demgemäss hat er für diese Terpene folgende Constitution vorgeschlagen :





Von grosser Bedeutung für die Erkenntniss der Constitution der Terpene scheint eine Beobachtung von Bauer [1] zu sein. Er fand dass das Amylen unter Condensation und Wasserstoff austritt, in einen Kohlen-

Anmerkung. — Armstrong's zweite Formel ist unverständlich, indem in derselben zwei Kohlenstoffatome fünfwerthig erscheinen, sie sollte wohl folgendermassen lauten :



[1] A. Bauer, Lieb. Annal. 135, p. 344.

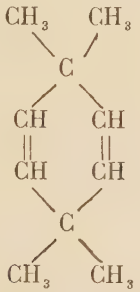
wasserstoff $C_{10}H_{16}$ übergeht, der bei 156° siedet und dem Tereben so ähnlich ist, dass er ihn für identisch mit demselben hält. Trotzdem nun durch Richter und neulich auch durch Tugolessoff[1] nachgewiesen zu sein scheint, dass dieser Kohlenwasserstoff (sog. künstliches Tereben) mit dem Tereben nicht identisch ist (er lieferte kein Cymol und keine Terephtalsäure), verdient diese Umwandlung doch einige Beachtung, weil in neuster Zeit Bouchardat[2] eine ähnliche Condensation beobachtet hat.

Derselbe fand, dass das, durch trockene Destillation des Kautschuks erhaltene Isopren C_5H_8, sich unter dem Einfluss der Wärme zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ condensirt, der alle Eigenschaften des Terpilens hat, also mit diesem identisch ist. Er dehnte nun seine Versuche auch auf andere Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_5H_8 aus, und untersuchte zunächst das aus dem Amylen erhaltene Valerylen auf sein Verhalten in der Wärme. Nach sechsstündigem Erhitzen in einer Kohlensäure-Atmosphäre konnte er aus der dickflüssig gewordenen Masse, durch fractionirte Destillation zwei Kohlenwasserstoffe isoliren. Der eine zwischen 170°-180° siedend, hatte die Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ und genau die Eigenschaften des Terpilens. Der andere siedete zwischen 240°-250° und hatte die Zusammensetzung $C_{15}H_{24}$. Aus seinem Verhalten scheint hervorzugehen, dass er ein polymeres Product des Terpilens ist.

[1] Tugolessoff, Berichte 12, 1486.

[2] Bouchardat, Compt. rend. 86, 654. Berichte, 12, 375.

Schorlemmer[1] stellt nun, gestüzt auf den Bauer'schen Versuch und die Bildung der Terephtalsäure bei der Oxydation, für das Terpentinöl folgende Formel auf, die nun auch, wenn die Bauer'sche Reaction beweislos ist, aus der Bouchardat'schen gefolgert werden kann:



Bei der Oxydation verwandeln sich 2 Methylgruppen in Carboxyl, die beiden anderen werden als Kohlensäure und Wasser abgespalten.

Andere Forscher bestreiten wieder auf das entschiedenste das Vorhandensein einer geschlossenen Kette in dem Terpenmolecül. Sie sind jedoch der Ansicht, dass die Vertheilung der das Molecül bildenden Kohlenstoffatome eine derartige sei, dass schon durch verhältnissmässig einfache Reactionen, wie Wasseraufnahme oder Abspaltung, die Bildung des aromatischen Ringes bewerkstelligt werde.

Solche Ansichten, die jedoch wenig Anklang gefunden haben, vertreten z. B. Tilden[2], Flawizky[3] und Saytzeff[4].

[1] Schorlemmer, Lehrbuch der Kohlenstoffverb.
[2] Tilden, Berichte 11, 151; 12, 1131.
[3] Flawizky, Berichte 11, 1847.
[4] Saytzeff, Berichte 11, 2152.

Welche von den hier mitgetheilten Ansichten die richtige ist, kann bei dem heutigen Stand der Kenntnisse noch nicht enschieden werden.

Zur Entscheidung dieser Frage ist erst noch die Kenntniss einer grössern Anzahl von Derivaten der Terpene nöthig. Vor allem geeignet scheinen hierzu die Oxydationsproducte derselben zu sein. Diese sind aber trotz mannigfacher Untersuchungen, welche darüber vorliegen, noch lange nicht in dem Masse bekannt, wie es wünschenswerth ist.

Die früheren Untersuchungen von Bromeis, Rabourdin, Cailliot[1], Schneider[2], Svanberg und Ekmann, und Anderen, beschäftigen sich hauptsächlich mit den Producten, welche durch Oxydation des Terpentinöls mit Salpetersäure gebildet werden.

Cailliot beobachtete zuerst bei der Darstellung der Terebinsäure das Auftreten zweier neuer organischer Säuren, von denen er die eine Terephtalsäure, die andere aber, welche jedenfalls nur unreine Toluylsäure war, Terebenzinsäure nannte. Trotzdem nun die Terephtalsäure auf diesem Wege entdeckt worden ist, herrschten merkwürdigerweise bis in die neueste Zeit Zweifel an der Bildung dieser Säure. Svanberg und Ekmann[3] und später Williams stellten das Auftreten dieser Säure entschieden in Abrede, so dass Kekulé[4]

[1] Cailliot, Ann. de Chim. et Phys (3), 21, p. 27. Journ. für pract. Chem., 42, 233. Annalen 64, 376.

Weppen, Annalen 41, 294.

[2] Schneider untersuchte hauptsächlich die flüchtigen Producte der Einwirkung. Wiener Acad. Ber., 1849, p. 337.

[3] Svanberg-Ekmann.

[4] Kekulé, Berliner Ber. 6, 437.

diese Angaben für werthlos hält, und der Meinung ist, dass das zur Untersuchung gelangte Terpentinöl verfälscht gewesen sei.

Zur Entscheidung theoretischer Fragen ist es aber von der allergrössten Bedeutung zu wissen, ob die Terpene bei der Oxydation wirklich aromatische Säuren liefern oder nicht. Durch eine ausführliche Neuuntersuchung der Oxydationsproducte des Terpentinöls hat nun Fittig[1] in neuester Zeit Klarheit in diese Verhältnisse gebracht. Er fand, dass das Terpentinöl bei der Oxydation mit Salpetersäure als wesentliche Oxydationsproducte, Toluylsäure, Terephtalsäure und Terebinsäure liefert. Nebenbei bilden sich noch Kohlensäure, Oxalsäure und geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren.

Den Einwurf Kekulé's, dass die Toluylsäure und Terephtalsäure von Verunreinigungen des Terpentinöls herrühren, sowie die Annahme, dass dieselben aus Cymol (in das ja das Terpentinöl schon beim Stehen an der Luft übergehen soll[2]) entstanden sein können, hat Fittig vollständig dadurch beseitigt, dass er die Frage durch das Studium der Oxydationsproducte des Terpins entschied.

Das Terpin (Terpentinölhydrat) kann nämlich mit grösster Leichtigkeit, als gut krystallisirende Verbindung, in vollständiger Reinheit aus dem Terpentinöl erhalten werden. Wie Fittig und Hempel fanden, liefert dasselbe aber absolut dieselben Oxydationsproducte wie

[1] Fittig und Mielk, Annalen 180, 45. Hempel, Ann. 180, 71. Kraft, Berichte 10, 521. Sauer, Ber. 10, 522.

[2] Orlowsky, Berichte 6, 1258.

das Terpentinöl; damit ist nun in aller Schärfe bewiesen, dass die Toluylsäure und Terephtalsäure zu den wesentlichen Oxydationsproducten des Terpentinöls gehören.

Fittig und Hempel untersuchten nun auch noch weiter das Verhalten der Terpene gegen ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure, dessen sich merkwürdigerweise bis dahin noch kein Chemiker bedient hatte. Sie fanden, dass der Verlauf des Oxydationsprozesses ein total anderer ist, als bei Anwendung der Salpetersäure, und dass das Terpin, mit Ausnahme der Kohlensäure, kein einziges der vorgenannten Oxydationsproducte liefert, sondern dass das einzige Oxydationsproduct, bei Anwendung von überschüssigem Oxydationsgemisch, Essigsäure ist. Bei Anwendung einer geringeren Menge des Oxydationsgemisches bekamen sie eine schön krystallisirende, einbasische mit der Terebinsäure homologe Säure, welche sie Terpenylsäure nannten. In derselben Untersuchung zeigten die Obigen, dass man diese Säure auch bei der directen Oxydation des Terpentinöls mit dem Chromsäuregemisch erhält, nur bilden sich nebenbei noch kleine Mengen von Terebinsäure und Terephtalsäure.

Während nun diese beiden Säuren Gegenstand weiterer ausführlicher Untersuchung wurden, schien es von Interesse eine Reihe anderer Terpene von verschiedenem Ursprung und verschiedenen Eigenschaften unter denselben Bedingungen wie oben der Oxydation zu unterwerfen. Es müssten sich voraussichtlich etwaige wesentliche Verschiedenheiten derselben am leichtesten

auf diese Weise auffinden lassen. Von diesem Gesichtspunct ausgehend, habe ich nachstehende Arbeit unternommen, welche sich über die Terpene aus

gew. Kümmelöl,
Petersilienöl und
Spicköl

erstreckt[1].

Der Gang der Untersuchung ist bei allen Oelen genau derselbe; um Wiederholungen zu vermeiden, soll das allen Gemeinsame vorangestellt werden.

Die durch fractionirte Destillation aus den betreffenden Oelen isolirten Terpene wurden der Oxydation mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure unterworfen und zwar in dem Verhältniss, wie es von Fittig und Kraft als am vortheilhaftesten gefunden wurde. Auf 1 Theil Terpen kommen 8 Theile chromsaures Kalium und 12 Theile Schwefelsäure, welche mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt ist. Die Oxydation wurde in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben ausgeführt. Diese Reaction ist eine äusserst heftige und verläuft, wenn sie einmal eingeleitet ist, bei ganz geringer Wärmezufuhr. Sie ist beendet, wenn die Flüssigkeit die rein grüne Farbe des Chromoxydes angenommen hat.

Nach beendeter Reaction wurde das Gemisch mit Wasserdämpfen destillirt, um die gebildeten flüchtigen Oxydationsproducte zu erkennen, sowie das nicht angegriffene Terpen zu sammeln. Reagirte das übergehende Wasser nur noch schwach sauer, so wurde

[1] Sämmtliche zur Untersuchung gelangte Oele waren von den Herren Schimmel und Comp. in Leipzig bezogen, welche für die Reinheit garantirten.

die Flüssigkeit filtrirt, wobei auf dem Filter ein bei den verschiedenen Oelen in grösserer oder kleinerer Menge gebildetes Harz zurückbleibt. Das Filtrat selbst wurde in einer offenen Schale noch einige Stunden gekocht, um noch etwa anhaftendes unoxydirtes Terpen und Essigsäure zu verjagen. Nach dem Erkalten wurde die vollständig klare Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine dicke, nach Essigsäure riechende, gelbbraune Flüssigkeit zurück, diese wurde in wenig Wasser gelöst und unter beständigem Ersetzen des verdampfenden Wassers ungefähr zwölf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, um alle flüchtigen Verunreinigungen, namentlich Essigsäure, zu verjagen. Man erhält so eine syrupdicke, glycerinähnliche Masse, welche mit Wasser verdünnt und zur Krystallisation hingestellt wurde.

Oxydationsproducte des Carvens.

Das durch Destillation des gemeinen Kümmels erhaltene Oel wurde von Völkel und Schweizer[1] untersucht. Letzterer fand das Kümmelöl bestehend aus einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, den er Carven nannte, und aus einem sauerstoffhaltigen Körper, dem er den Namen Carvol gab. Durch Destillation über caustischem Kali erhielten die genannten Chemiker 1/3 des angewandten Oeles an Carven, dessen Siedepunct sie zu

[1] Völkel, Annalen 35, 308; 85, 246. Schweizer Annalen 40, 329. Journ. für pr. Chem. 24, 257.

175° resp. 173° angeben. Das von mir isolirte und sorgfältig über Natrium gereinigte Terpen hatte den Siedepunct bei 176°, die Ausbeute betrug ebenfalls 1/3 des angewandten Oeles. Ehe dasselbe der Oxydation unterworfen wurde, überzeugte ich mich durch die Elementaranalyse von dessen Reinheit.

0,2464 gr. Carven lieferten
0,7960 gr. CO_2
0,2684 gr. H_2O.

entsprechend

berechnet: 88,23 % C, 11,77 % H.
gefunden : 88,10 % C, 12,09 % H.

Der Oxydation unterworfen liefert das Carven folgende Producte:

Terpenylsäure, als Hauptproduct, ferner geringe Mengen Terebinsäure, Terephthalsäure, die flüchtigen Oxydationsproducte waren Kohlensäure und Essigsäure.

Zum Nachweis der Essigsäure wurde das wässerige Destillat mit kohlensaurem Kalk neutralisirt und das erhaltene Kalksalz mit salpetersaurem Silber zersetzt. Das entstandene Silbersalz wurde auf einem Filtrum schwach ausgewaschen und dann analysirt.

0,2280 gr. Silbersalz gaben
0,1955 gr. Ag CC

dies entspricht.

berechnet: 64,67 % Ag.
gefunden : 64,51 % Ag.

Aus dem durch Ausschütteln mit Aether erhaltenen Syrup schied sich nach mehrwöchentlichem Stehen

ein dicker Krystallbrei ab, der durch fractionirte Krystallisation in zwei Säuren, Terpenylsäure, und Terebinsäure zerlegt wurde.

Erstere zeigte alle characteristischen Eigenschaften, wie sie Fittig angegeben hatte. Im Exsiccator verwitterte sie und schmolz wasserfrei bei 90°. Eine Krystallwasserbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,1227 gr. lufttrockener Säure gab
0,1115 gr. wasserfreie Säure.

entsprechend

berechnet: 9,47 % Krystallwasser.
gefunden : 9,12 % »

Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,325 gr. wasserfreier Säure lieferten
0,6615 gr. CO_2 u. 0.216 gr. H_2O.

entsprechend

berechnet:	55,81 % C	gefunden:	55,501 % C
	6,98 % H		7,38 % H
	37,21 % O		—

Die Terebinsäure hatte den Schmelzpunct 174°, und so characteristische Eigenschaften, dass eine Analyse überflüssig erschien.

In dem bei der Oxydation gebildeten Harz fanden sich geringe Mengen Terephtalsäure.

Das mit den Wasserdämpfen überdestillirte, nicht angegriffene Carven hatte seinen eigenthümlichen Kümmelgeruch fast ganz verloren, dafür aber einen sehr terpentinölähnlichen angenommen. Sein Siedepunct dagegen war unverändert geblieben.

Oxydationsproducte des Terpens aus Petersilienöl.

Bei der Destillation des Petersiliensamens (Apium petroselinum) mit Wasser erhält man ein Gemenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffes mit einer sauerstoffhaltigen noch unbekannten Substanz. Der Kohlenwasserstoff hat die Zusammensetzung $C_{10} H_{16}$, und siedet nach Löwig und Weidmann[1] bei 160°-170°. Den Siedepunct des Terpens fand ich nach vollständiger Reinigung bei 157,5°-158°, also genau so wie der des Terpentinöls. Die Ausbeute betrug 22 % vom Gewicht des angewandten Oeles.

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen :

0,2136 gr. Terpen gaben 0,6888 gr. CO_2 u. 0,2342 gr. H_2O.

dies entspricht :

berechnet :	88,23 % C	11,77 % H
gefunden :	87,91 % C	12,17 % H.

Bei der Oxydation lieferte das Terpen dieselben Oxydationsproducte wie das Kümmelöl, der Nachweis derselben geschah in derselben Weise wie vorne angegeben wurde.

Das wässsrige Destillat enthielt nur Essigsäure, wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich ist :

0,1153 gr. Silbersalz gaben 0,0744 gr. Ag.
berechnet : 64,67 % Ag
gefunden : 64,52 % Ag.

Der ätherische Auszug enthielt Terpenylsäure, Tere-

[1] Löwig-Weidmann (1841), Pogg. Ann. 46, 53. E. v. Gerichten, Berliner Ber. 9, 258, 1125.

binsäure und etwas Terephtalsäure. Die Terpenylsäure wurde analysirt und gab folgende Zahlen:

0,3410 gr. lufttrock. Säure gab 0,0314 gr. H_2O

entsprechend

berechnet: 9,47 % Krystallwasser
gefunden: 9,20 % »

0,3087 gr. trockener Säure lieferten
0,6269 gr. CO_2 und 0,1998 gr. H_2O.

berechnet:	55,81 % C	gefunden:	55,36 % C
	6,98 % H		7,15 % H
	37,21 % O		—

Die Menge des unangegriffenen Kohlenwasserstoffs war so gering, dass ich damit keine Siedepunctsbestimmung vornehmen konnte. Auffallend war jedoch ebenfalls die Geruchsveränderung desselben.

Oxydationsproducte des Terpens aus Spiköl.

Das Spiköl (Oleum spicæ) ist eine geringere Sorte des Lavendelöls. Es wird aus den Blüthen und Blättern von Lavandula latifolia im südlichen Frankreich dargestellt. Sein Geruch ist ganz terpentinartig. Durch fractionirte Destillation bekam ich 20 % vom angewandten Oel an Terpen, dasselbe hatte den Siedepunct 158°. Der Oxydation unterworfen lieferte es genau dieselben Producte, wie die vorhergehenden Oele.

Nachstehende sind die analytischen Zahlen, der Essigsäure und Terpenylsäure

1) 0,4402 gr. Silbersalz gaben 0,2830 gr. Silber

entsprechend

berechnet: 64,67 % Ag
gefunden: 64,29 % Ag.

2) Terpenylsäure

0,3485 gr. lufttrock. Säure gabeu 0,03419 gr. H_2O.
berechnet: 9,47 % H_2O gefunden: 9,81 % H_2O.
0,2065 gr. wasserfr. Säure gaben 0,4208 gr. CO_2 und 0,1365 H_2O.
berechnet: 55,81 % C gefunden: 55,54 % C
6,98 % H 7,35 % H
37,21 % O —

Nach früheren Versuchen von Herrn Sauer liefert auch das Tereben und das bei 176° siedende Citronenöl dieselben Oxydationsproducte. Es scheint daraus hervorzugehen, dass die Terpene, welche zu der Reihe des Terpentinöls (158° Siedepunct) und des Citronenöls (176° Siedepunct) gehören, dieselben Oxydationsproducte liefern. Es ist dies um so merkwürdiger, als die Oele so auffällig verschiedene physicalische Eigenschaften besitzen.

ANHANG.

Um zu sehen, ob die Gesetzmässigkeiten, welche die vorgenannten Terpene zu erkennen geben, sich auch noch weiter erstrecken, untersuchte ich noch einige Terpene von anderm Siedepunct als die angeführten. Obwohl die Untersuchungen hierüber nicht abgeschlossen sind, so geht doch aus den bis jetzt erhaltenen Resultaten hervor, dass diejenigen Terpene, welche einen andern Siedepunct als die vorgenannten besitzen, durchaus andere Oxydationsproducte liefern.

Sadebaumöl.

Das Terpen aus Sadebaumöl hat den Siedepunct 161°. Bei der Oxydation ist zunächst die Entstehung

eines weissen, amorphen Körpers auffallend, der sich in grossen Mengen an den Gefässwänden und auf dem Oxydationsgemisch abscheidet. Bei näherer Untersuchung erwies sich derselbe als Terephtalsäure. Die einzig nachweissbare flüchtige Säure, welche gebildet wurde, war wieder Essigsäure, was nachstehende Analyse bestätigt.

0,4402 gr. Silbersalz gaben 0,2830 gr. Silber,

dies entspricht

berechnet : 64,67 % gefunden : 64,29 % Ag.

Der ätherische Auszug der gebildeten Oxydationsproducte unterschied sich schon dadurch von den anderen, dass er beim Eintauchen in eine Kältemischung sofort krystallisirte.

Die Hauptmenge des gebildeten Oxydationsproductes war reine Terebinsäure vom Schmelzpunct 174°. Zuletzt krystallisirte in kleiner Menge noch eine Säure aus der Lösung, welche den Schmelzpunct bei 186° zeigte.

Copaivabalsamöl.

Das Terpen aus gewöhlichem Copaivabalsamöl siedete bei 252°. Die Oxydation verläuft hier nun total anders wie bei den anderen Oelen. Zunächst findet man nach der Oxydation in dem Gemisch eine grosse Menge eines harzartigen Körpers abgeschieden, welcher das Chromsalz einer noch nicht näher untersuchten starken Säure ist. Die flüchtige Säure ist wieder Essigsäure.

In der mit Aether ausgeschüttelten Lösung findet sich aber eine Säure und ein indifferenter Körper.

Die Säure schmilzt bei 207-207°,5 und krystallisirt in grossen Tafeln, welche nach einer krystallographischen Bestimmung dem rhombischen System angehören. Krystallsystem Rhombisch:

$$a : b : c = 0{,}5483 : 1 : 0{,}5158$$

beobachtete Formen:

Prisma (110) Pinakoid (010) Doma (011)

	gemessen:	berechnet:
$(011) : (0\bar{1}1) =$	54° 34′ *	—
$(110) : (1\bar{1}0) =$	57° 28′ *	—
$(011) : (110) =$	77° 17′	77° 16′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der opt. Axen (001). Zweite Mittellinie Axe b.

Winkel in Oel 2 H_0.

Li = 83°21′
Na = 83°53′
Ta = 84°13′.

Doppelbrechung schwach negativ. (Calderon.)

Eine Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0,2093 gr. Säure gaben 0,1173 gr. H_2O und 0,4017 gr. CO_2

dies entspricht:

53,33 % C
6,23 % H
41,44 % O.

Der indifferente Körper krystallisirt in langen demantglänzenden Nädelchen, welche bei 218° schmelzen. In kaltem Wasser ist er schwer, leichter in heissem löslich. Nach einer kryst. Bestimmung ist der Körper ebenfalls rhombisch.

Krystallsystem rhombisch :

$$a : b : c = 0{,}7048 : 1 : 0{,}3997$$

beobachtete Formen :

Prisma (110) und Doma (101).

	gemessen :	berechnet :
$(110) : (1\bar{1}0)$	$= 70^{\circ}\ 21'$ *	—
$(110) : (101)$	$= 66^{\circ}\ 16'$ *	—
$(101) : (10\bar{1})$	$= 59^{\circ}\ 14'$	$58^{\circ}\ 59'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Schwingungsrichtung II Kante (110) (Calderon).

Eine Elementaranalyse ergab :

0,2765 gr. Substanz gaben 0,6545 gr. CO_2 u. 0,1856 gr. H_2O. entsprechend

64,034 % C
7,458 % H
28,508 % O.

Man könnte daraus die Formel $C_6H_8O_2$ berechnen.

Ausser diesen beiden Körpern bekam ich noch eine kleine Menge einer bei 170° schmelzenden Säure.

Das Terpen des Paracopaivabalsamöl, welches bei 258° siedet, liefert von dem vorigen verschiedene Oxydationsproducte. Ich erhielt daraus eine Säure vom Schmelzpunct 136°.

Alle diese Körper werden noch näher untersucht werden.